

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-012462

(43)Date of publication of application : 16.01.1996

(51)Int.Cl.

C04B 38/02
B01D 39/20
C04B 35/565
H05B 3/14

(21)Application number : 06-140285

(71)Applicant : DENKI KAGAKU KOGYO KK

(22)Date of filing : 22.06.1994

(72)Inventor : OGAWA MITSUSHIGE
NISHIMURA KOJI
MITSUNAGA TOSHIKATSU
ISOZAKI HIROSHI

(54) ELECTROCONDUCTIVE CERAMIC, ITS PRODUCTION AND USE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide electroconductive ceramic suitable as a ceramic filter material having improved heat resistance and oxidation resistance.

CONSTITUTION: This electroconductive ceramic comprises a porous β type silicon carbide containing 1-5wt.% of nitrogen and/or calculated as nitrogen of total of nitrides and having $\leq 10 \Omega$ specific resistance. The electroconductive ceramic is produced by blending silicon carbide powder with water, a deflocculant, an organic binder and an organic blowing agent to prepare a blowing slurry, casting into a mold having water absorption properties, molding, drying/de-fatting and baking under $\geq 5\text{kg/cm}^2$ nitrogen gas pressure at $\geq 2,000^\circ \text{C}$. A ceramic filter comprises the electroconductive ceramic having 5-300 μm pore diameter and 30-90 % porosity.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.09.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 27.07.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-12462

(43) 公開日 平成8年(1996)1月16日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 38/02		H		
B 0 1 D 39/20		D		
C 0 4 B 35/565				
H 0 5 B 3/14		C 7512-3K		
			C 0 4 B 35/ 56	1 0 1 Y
			審査請求 未請求	請求項の数3 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平6-140285

(22) 出願日 平成6年(1994)6月22日

(71) 出願人 000003296

電気化学工業株式会社

東京都千代田区有楽町1丁目4番1号

(72) 発明者 小川 充茂

福岡県大牟田市新開町1 電気化学工業株
式会社大牟田工場内

(72) 発明者 西村 浩二

福岡県大牟田市新開町1 電気化学工業株
式会社大牟田工場内

(72) 発明者 光永 敏勝

福岡県大牟田市新開町1 電気化学工業株
式会社大牟田工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導電性セラミックとその製造方法及び用途

(57) 【要約】

【目的】 耐熱性と耐酸化性を向上させ、セラミックフ
ィルタ材質として好適な導電性セラミックを提供するこ
と。

【構成】 窒素及び／又は窒化物の合計を窒素分として
1～5重量%含み、室温比抵抗10Ωcm以下である多
孔質β型炭化珪素焼結体からなることを特徴とする導電
性セラミック、炭化珪素粉末、水、解膠剤、有機バイン
ダー及び有機系発泡剤を混合して発泡スラリーを調製
し、それを吸水性のある型で流し込み成形してから乾燥
・脱脂し、窒素ガス圧5kg/cm²以上、温度200
0℃以上で焼成することを特徴とする導電性セラミック
の製造方法、及び気孔径5～300μm、気孔率30～
90%の上記導電性セラミックで構成されてなることを
特徴とするセラミックフィルタ。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 窒素及び／又は窒化物の合計を窒素分として1～5重量%含み、室温比抵抗 $10\Omega\text{cm}$ 以下である多孔質 β 型炭化珪素焼結体からなることを特徴とする導電性セラミック。

【請求項2】 炭化珪素粉末、水、解膠剤、有機バインダー及び有機系発泡剤を混合して発泡スラリーを調製し、それを吸水性のある型で流し込み成形してから乾燥・脱脂し、窒素ガス圧 $5\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上、温度 200°C 以上で焼成することを特徴とする導電性セラミックの製造方法。

【請求項3】 気孔径 $5\sim300\mu\text{m}$ 、気孔率 $30\sim90\%$ である請求項1記載の導電性セラミックで構成されてなることを特徴とするセラミックフィルタ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、導電性セラミック特にディーゼルエンジン等から排出される可燃性微粒子（パティキュレート）を捕集し焼却を行うフィルタとして好適な導電性セラミックとその製造方法及び用途に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、パティキュレートを捕集するフィルタとしては、一般にコーディエライト等の低熱膨張性セラミックが使用されている。このようなフィルタは、一定量の濾過を行うと圧力損失が増大し捕集効率が低下するので捕集したパティキュレートを定期的に焼却しフィルタを再生している。

【0003】フィルタの再生方法としては、バーナの燃焼ガスをフィルタに噴射しその燃焼熱でパティキュレートを焼却する方法、フィルタにニクロム線ヒータあるいは発熱金属層を組み合わせて通電加熱しパティキュレートを焼却する方法がある。しかしながら、これらの方法はいずれも外部からフィルタを直接加熱するものであるため、捕集されたパティキュレートの燃焼に伴って局所的な発熱と大きな温度勾配を生じ、フィルタが熱応力割れや溶損割れを起こした。また、外部加熱装置等の特殊な装置を取り付ける必要があったのでコンパクト化が困難であった。

【0004】そこで、近年、コンパクトで現存の装置を大きく変更することなく捕集されたパティキュレートを効率的に焼却する方法として、フィルタそのものを発熱体とする方法が検討されている。この方法で使用するフィルタ材質は、炭化珪素、珪化モリブデン、炭化チタニウムあるいはランタンクロマイトを主成分とした導電性セラミックである（特開昭58-119317号公報、特開平2-42112号公報等）。

【0005】しかしながら、これらの導電性セラミックであってもその耐熱性が小さいので熱応力割れが発生する。しかも、非酸化物系のセラミックでは気孔率を高く

してパティキュレートの捕集効率を高めようとする耐酸化性が低下し容易に導電性が失われる問題があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、以上の問題を解消し、耐熱性と耐酸化性を向上させ、セラミックフィルタ材質として好適な導電性セラミックとその製造方法及びその導電性セラミックで構成されたセラミックフィルタを提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、窒素及び／又は窒化物の合計を窒素分として1～5重量%含み、室温比抵抗 $10\Omega\text{cm}$ 以下である多孔質 β 型炭化珪素焼結体からなることを特徴とする導電性セラミック、炭化珪素粉末、水、解膠剤、有機バインダー及び有機系発泡剤を混合して発泡スラリーを調製し、それを吸水性のある型で流し込み成形してから乾燥・脱脂し、窒素ガス圧 $5\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上、温度 200°C 以上で焼成することを特徴とする導電性セラミックの製造方法、及び気孔径 $5\sim300\mu\text{m}$ 、気孔率 $30\sim90\%$ である上記導電性セラミックで構成されてなることを特徴とするセラミックフィルタである。

【0008】以下、更に詳しく本発明について説明する。

【0009】炭化珪素焼結体は、一般に α 型又は β 型の炭化珪素粉末をB-C系焼結助剤を用い常圧焼結又はホットプレス焼結によって製造されている。この場合、 β 型炭化珪素粉末を 200°C 以上の高温で焼成して炭化珪素焼結体を製造すると高温安定型の α 型炭化珪素となるので、従来より研削材、耐火材、セラミックフィルタ等の用途に供されているのは主として α 型炭化珪素焼結体であり、 β 型炭化珪素焼結体については殆どこれらの用途に供されることはなかった。

【0010】しかしながら、 β 型炭化珪素焼結体には α 型炭化珪素焼結体にはみられない導電性に優れるという特性がある。この特性は、特にセラミックフィルタにとって好都合なものであるが、添加された焼結助剤の影響を強く受けてその導電性が打ち消されてしまい室温比抵抗 $10\Omega\text{cm}$ 以下の導電性を示さなくなる。

【0011】このような現象をなくするには、B-C系焼結助剤等の導電性を低下させる物質を添加しないで炭化珪素粉末を焼成すればよいが、炭化珪素粉末は非常に難焼結物質であるので得られた焼結体は著しく多孔質となる。この多孔質もセラミックフィルタにとって好都合な条件であるが耐酸化性が著しく低下し、セラミックフィルタ等の用途には不適当となる。

【0012】本発明の導電性セラミックは、多孔質 β 型炭化珪素焼結体が有する導電性を著しく損なわせることなく室温比抵抗 $10\Omega\text{cm}$ 以下を維持し、窒素及び／又は窒化物の合計を窒素分として1～5重量%含ませることによって耐酸化性を改善させたものである。

【0013】本発明において、 β 型炭化珪素焼結体の β 型結晶相の割合は100%である必要はなく60%あれば十分である。残りは α 型結晶相の多形2H、4H、6H等である。

【0014】本発明において、窒素及び／又は窒化物の合計を窒素分として1～5重量%の範囲に限定したのは、1重量%未満では耐酸化性の改善効果が十分でなくなり、また5重量%をこえると窒化珪素等の絶縁相となる化合物が多くなって導電性が低下することによる。このような窒素及び／又は窒化物は、粒界相又は粒内に固溶あるいは単独、更には窒化珪素、炭窒化珪素化合物等の化合物として存在する。

【0015】本発明の導電性セラミックの導電性の程度としては、室温比抵抗 $10\Omega\text{cm}$ 以下であり、これをこえると例えばセラミックフィルタ等の発熱体としての機能が低下する。また、多孔質の程度については、気孔率30～90%程度であることが望ましい。

【0016】本発明の導電性セラミックの用途としては、セラミックフィルタ、ダクトヒータ、大型ドライヤーの熱源に使用される熱風発生機用ヒータ等種々ある。これらの用途の中で、多孔質の程度をセラミックフィルタ機能として最適な気孔径5～300 μm 、気孔率30～90%にしたのが請求項3の発明である。

【0017】すなわち、セラミックフィルタの気孔径が5 μm 未満では目詰まりが顕著になり短時間で圧力損失が大きくなる。一方、気孔径が300 μm をこえるとパティキュレートの捕集効率が低下しフィルタ機能を果たさなくなる。また、気孔率が30%よりも小さいと圧力損失が大きくなり、90%をこえると機械的強度が低下する。

【0018】次に、本発明の導電性セラミックの製造方法について説明すると、炭化珪素粉末原料としては、 α 型、 β 型のいずれをも使用することができ、純度90%以上、比表面積 $5\text{m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましい。

【0019】スラリー調合の一例を示せば、炭化珪素粉末100部（部は重量部。以下同じ）に対し、水15～30部、解膠剤0.1～5部、有機バインダー1～5部及び有機系発泡剤0.1～3部である。

【0020】解膠剤としては、ポリカルボン酸アンモニウム、ポリアクリル酸アンモニウム、アクリル酸エステル共重合体、トリメチルアミン等、有機バインダーとしては、アクリル系ポリマー、メチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリオレフィン等のポリマー又はオリゴマー等、また有機系発泡剤としては、ラウリル酸塩、ステアリン酸塩、カプリン酸塩、パルミチン酸塩等のアルキル酸塩系発泡剤が使用される。

【0021】得られたスラリーは石膏型等の吸水性のある型材に流し込み成形した後それを乾燥・脱脂し焼成することによって本発明の導電性セラミックを製造することができる。

【0022】乾燥は、温度100℃以下の温風乾燥、遠赤外線乾燥等で行われ、また脱脂は空気等の雰囲気下、温度400～500℃程度で30分以上で行われる。

【0023】焼成は、成形体を $5\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上の窒素加圧下、温度2000℃以上で行われる。窒素加圧が $5\text{kg}/\text{cm}^2$ 未満では β 型炭化珪素の安定化と窒素分を1%以上含ませることが困難となる。窒素加圧の上限については特に制限はないが耐圧容器等の設備の面から30 kg/cm^2 が望ましい。また、焼成温度が2000℃未満では炭化珪素粉末原料が α 型炭化珪素である場合、 β 型炭化珪素に転移させることが難しくなり室温比抵抗 $10\Omega\text{cm}$ 以下の焼結体を製造することが困難となる。焼成温度の上限については特に制限はないが耐熱容器等の設備の面から2300℃が望ましい。

【0024】

【実施例】次に実施例と比較例を挙げてさらに具体的に本発明を説明する。

【0025】実施例1～5 比較例1～4

出発原料として平均粒径0.8 μm 、純度96%の α 型又は β 型炭化珪素粉末100部、水20部、解膠剤としてトリメチルアミン2部、有機バインダーとしてメチルセルロースを2部を配合し、ボールミルで3時間の湿式混合を行った。得られたスラリーに有機系発泡剤としてラウリル硫酸アンモニウム1部を添加し、発泡機で攪拌して泥漿の体積を3倍に泡立てた。この発泡スラリーを吸水性石膏型に流し込み、温度100℃の温風乾燥機で乾燥後、大気中、温度450℃×3時間の脱脂を行って連通気孔を有する多孔質成形体を成形し、表1に示す窒素加圧下と温度条件で焼成した。

【0026】得られたセラミックについて、以下の特性を測定し表1～2に示した。

(1) 気孔率：アルキメデス法。

(2) 連通気孔径：走査型電子顕微鏡観察により計測した。

(3) β 型炭化珪素の割合（ β 化率）：X線回折を行い以下により算出した。

$$\beta\text{化率}(\%) = 100 / (1 + a + b)$$

但し、 $a = 4.571a / (100 - 2.721a - 0.6651b)$

$b = 2.531b / (100 - 2.721a - 0.6651b)$

ここで、 $1a$ は $\text{CuK}\alpha 2\theta$ が 34.3° におけるピーク強度、 $1b$ は 34.9° におけるピーク強度であり、 $\text{CuK}\alpha 2\theta = 36.5^\circ$ におけるピーク強度を100とした場合の相対値である。

【0027】(4) 窒素含有量：LECO社製O/N同時分析計で測定した。

(5) 室温比抵抗：4端子法。

(6) 耐酸化性：大気中、温度1000℃×100時間処理後の比抵抗を測定した。

(7) 発熱特性：50mm×50mm×厚み30mmの試験片の両端に銀ペーストで電極を形成し、試料中央部の温度が室温から600℃までに昇温するのに必要な印

加電圧とその時の昇温時間を測定した。

【0028】

【表1】

		炭化珪素粉末原料の結晶型	焼成条件		セラミック特性			
			温度 (℃)	窒素圧力 (kg/cm ²)	β化率 (%)	窒素含有量 (%)	気孔率 (%)	連通気孔径 (μm)
実施例	1	α	2100	10	95.3	2.2	72	40
	2	α	2100	5	64.8	4.4	82	60
	3	α	2300	20	99.9	3.2	85	70
	4	β	2000	10	60.3	2.0	84	50
	5	β	2100	5	89.3	2.0	75	60
比較例	1	α	2100	0.5	12.8	1.5	79	75
	2	α	1900	5	10.2	0.5	81	80
	3	α	2100	3.0	11.8	2.1	72	85
	4	β	1900	10	45.3	0.5	84	85

【0029】

【表2】

		セラミック特性			
		室温比抵抗 (Ωcm)	耐酸化性 (Ωcm)	印加電圧 (kV)	昇温時間 (sec)
実施例	1	1.54	1.58	1.2	68
	2	2.82	2.85	3.2	80
	3	0.88	0.88	1.5	75
	4	3.86	4.02	1.8	82
	5	1.55	1.50	8.3	70
比較例	1	52	3.2×10^4	39	71
	2	72	4.5×10^5	79	60
	3	20	2.3×10^5	3	75
	4	25	7.2×10^5	28	90

囲内にある導電性セラミックは、室温比抵抗10Ωcm以下でしかも気孔率の高い状態で優れた耐酸化性を示し、短時間、低電圧で昇温することが可能であり、セラミックフィルタとして優れた特性を有する。

【0031】

【発明の効果】本発明の導電性セラミックとその製造方法によれば、室温比抵抗10Ωcm以下でしかも耐酸化性に優れた多孔質β型炭化珪素焼結体が提供される。本発明の導電性セラミックは、暖房機器、乾燥機、焼成炉等のセラミックヒータとして使用することができる。

【0032】また、本発明のセラミックフィルタによれば、捕集されたパーティキュレートの燃焼に伴う破損が少なくなり、外部加熱装置等の特殊な装置を取り付ける必要もないのでコンパクト化が可能となる。

【0030】表1～2から明らかなように、本発明の範

フロントページの続き

(72)発明者 磯崎 啓

福岡県大牟田市新開町1 電気化学工業株式会社大牟田工場内